

B D

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-124217

(43)Date of publication of application : 17.05.1996

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
G11B 7/26

(21)Application number : 06-287406

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1994

(72)Inventor : SASA NOBORU
TOMURA TATSUYA
SATO TSUTOMU

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an inexpensive high density optical information recording medium in which optical information smaller than the spot diameter of a light beam can be reproduced and recorded without substantially modifying the existing medium, unit, etc.

CONSTITUTION: The optical information recording medium comprises a filter layer having transmittance of incident light itself from the incident direction side to the recording layer side varying reversibly depending at least on the incident light (preferably depending on the intensity distribution of the incident light), and a recording layer arranged sequentially. The filter layer has a composition containing a polymer compound and a coloring matter which are varied reversely by external energy of at least light or heat.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.05.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-124217

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 8 A	7215-5D		
7/26	5 3 1	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-287406

(22) 出願日 平成6年(1994)10月27日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 笹 登

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 戸村 辰也

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 従来提案されている系よりも大きなマスク効果を生じさせる材料系を用い、光ビームのスポット径よりも小さい光情報を再生することができ、且つ光ビームのスポット径よりも小さい情報を現状の媒体、装置等を殆ど変更せずに記録できる高密度で安価な光情報記録媒体を提供する。

【構成】 光の入射方向側から少なくとも入射光によって（好ましくは入射光強度の分布に応じて）、その入射光自身の記録層側への透過率が可逆的に変化するフィルター層、次いで記録層の順で配置されている層構成を有する。また、このフィルター層は少なくとも光、熱等の外部エネルギーにより可逆的に変化する高分子化合物と色素とを含有する組成物からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 記録層に光を照射して情報の記録、再生を行なう光情報記録媒体において、光の入射方向側から少なくとも入射光によってその入射光自身の記録層側への透過率が可逆的に変化するフィルター層、次いで記録層の順で配置されてなることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項 2】 前記フィルター層が入射光強度の分布に応じて透過率が可逆的に変化する層であることを特徴とする請求項 1 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 3】 前記フィルター層が光強度があるしきい値以上になる部分のみの透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 4】 前記フィルター層が入射光に対してある程度の吸収を有し、光強度が大きい部分のフィルター材料の温度がしきい値以上に上昇することでその部分の透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 5】 前記フィルター層が少なくとも光吸収材料と光透過率が可逆的に変化する材料とから構成され、該光吸収材料の光強度が大きい部分の温度がしきい値以上に上昇することでその部分の光透過率が可逆的に変化する材料の透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 6】 前記フィルター層が少なくとも光エネルギー又は熱エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物と色素とを含有する組成物からなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 7】 前記フィルター層が少なくとも外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物と色素と熱可塑性材料又は低融点化合物とを含有する組成物からなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 8】 前記フィルター層が少なくとも外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物と色素と固定化 2 分子膜とを含有する組成物からなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 9】 前記組成物において、入射光の強度分布に従い、温度がしきい値以上に上昇する部分の、又は光強度がしきい値以上になる部分の色素の分子集合状態、分子構造、分散状態若しくは結晶状態などの変化により吸収スペクトルのシフト若しくは低下が生じ、その部分の入射光の透過率が上昇するような色素が選択されていることを特徴とする請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 10】 前記高分子化合物がポリ（アルキル置

換チオフェン）であることを特徴とする請求項 6～8 のいずれか 1 項に記載の光情報記録媒体。

【請求項 11】 前記固定化 2 分子膜が電荷を有する 2 分子膜と電荷を有する高分子化合物とがイオン交換し、高分子性のイオン対を形成させたポリイオンコンプレックス形成法を用いて作製されたものであることを特徴とする請求項 8 に記載の光情報記録媒体。

【請求項 12】 前記熱可塑性材料及び低融点化合物が前記高分子化合物よりも低融点を有する材料又は主として該高分子化合物と色素とを含有する組成物が光、熱などの外部エネルギーにより吸収スペクトルが変化する温度以下に融点を有する材料からなることを特徴とする請求項 7 に記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光ビームのスポット径よりも小さい光情報を記録、再生することができる光情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】情報化社会と言われる近年、マルチメディア・ハイパーメディアの発展に伴い、コンピュータ本体の高性能化が一段と加速されている。そのため今後画像・音声などの情報量の多いソフトが利用され、記録容量の多い互換性媒体、そして低価格の実現が光メモリに期待されている。

【0003】従来の光メモリ、特に光ディスクにおいては、記録、再生光のスポット径が情報単位を決め、従って記録密度を支配している。このスポット径は光源の波長、集光レンズの開口数によって制限され、回折限界以下に小さくすることは不可能である。現状では更なる高密度化の方法として①光学系の改良・工夫②媒体の改良・工夫③電気系の改良・工夫が考えられる。①の光学系の改良・工夫は、具体的にはレンズの開口数を大きくする、レーザの短波長化が挙げられる。②の媒体の改良・工夫は、トラック間隔をつめる、高感度な記録材料を用いることなどが挙げられる。③の電気系の改良・工夫は、記録方式（CAV から ZCAV）、変調方式（PPM から PWM）セクターフォーマット、論理トラック等の改良が挙げられる。しかし、これらの方法の多くは、媒体や装置の巨大化、複雑化、及び高価格化を伴うものであり、容易な手法とはなり得ない。

【0004】従来、光ディスク装置等において、再生限界以下の微小信号を再生する技術として、周囲の情報を「マスク」する層を設けることが提案されている。これは再生光照射により温度が上昇した部分に情報記録層に記録されている情報が現われるもので、記録密度が高くなった場合においても、隣接する情報との干渉が抑制され、光学的分解能が向上することになる。このような問題を解決する技術として、例えば特開平 5-234136 号、特開平 6-111330 号、特開平 6-1625

69号、特開平6-162570号各公報に記載のものがある。これらの提案においては、光照射されるビームスポット径よりも実効スポット径を小さくすることのできる物質を含有させており、このような物質として可飽和吸収性物質、非線形光学効果を有する物質などが挙げられている。また、特開平6-162564号公報においては、特定のサーモクロミズム材料が挙げられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記の公報に記載されている材料系でのマスク効果は未だ十分のものとは言えず、また可飽和吸収性物質や非線形光学効果を有する物質を利用するため、光強度がある程度以上強くなければ効果が発揮されないという問題をかゝっている。更に、材料として、記録、再生波長の問題、フォトンモード、ヒートモードのどちらか一方のみで作用する等、選択の範囲が狭いということもある。

【0006】従って、本発明の目的は、従来提案されている系よりも大きなマスク効果を生じさせる材料を用い、光ビームのスポット径よりも小さい光情報を再生することができ、且つ光ビームのスポット径よりも小さい光情報を記録することを現状の光ディスク等の光メモリーの媒体、装置を殆ど変更することなく使用できる高密度で安価な光情報記録媒体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、記録層に光を照射して情報の記録、再生を行なう光情報記録媒体において、光の入射方向側から少なくとも入射光によってその入射光自身の記録層側への透過率が可逆的に変化するフィルター層、次いで記録層の順で配置されてなることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0008】また、本発明によれば、前記フィルター層が入射光強度の分布に応じて透過率が可逆的に変化する層であることを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体が提供され、更に前記フィルター層が光強度があるしきい値以上になる部分のみの透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0009】更に、本発明によれば、前記フィルター層が入射光に対してある程度の吸収を有し、光強度が大きい部分のフィルター材料の温度がしきい値以上に上昇することによってその部分の透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする光情報記録媒体が提供され、また前記フィルター層が少なくとも光吸収材料と光透過率が可逆的に変化する材料とから構成され、該光吸収材料の光強度が大きい部分の温度がしきい値以上に上昇することによってその部分の光透過率が可逆的に変化する材料の透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0010】更に、本発明によれば、前記フィルター層が少なくとも光エネルギー又は熱エネルギーにより可逆

的に構造変化する高分子化合物と色素とを含有する組成物からなることを特徴とする光情報記録媒体が提供され、また前記フィルター層が少なくとも外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物と色素と熱可塑性材料又は低融点化合物とを含有する組成物からなることを特徴とする光情報記録媒体が提供され、更に前記フィルター層が少なくとも外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物と色素と固定化2分子膜とを含有する組成物からなることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0011】また、本発明によれば、前記組成物において、入射光の強度分布に従い、温度がしきい値以上に上昇する部分の、又は光強度がしきい値以上になる部分の色素の分子集合状態、分子構造、分散状態若しくは結晶状態などの変化により吸収スペクトルのシフト若しくは低下が生じ、その部分の入射光の透過率が上昇するような色素が選択されていることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0012】更に、本発明によれば、前記高分子化合物がポリ(アルキル置換チオフェン)であることを特徴とする光情報記録媒体が提供され、また前記固定化2分子膜が電荷を有する2分子膜と電荷を有する高分子化合物とがイオン交換し、高分子性のイオン対を形成させたポリイオンコンプレックス形成法を用いて作製されたものであることを特徴とする光情報記録媒体が提供され、更に前記熱可塑性材料及び低融点化合物が前記高分子化合物よりも低融点を有する材料又は主として該高分子化合物と色素とを含有する組成物が光、熱などの外部エネルギーにより吸収スペクトルが変化する温度以下に融点を有する材料からなることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

【0013】本発明は基本的にビーム径よりも小さい光情報を記録、再生することを可能にするもので、ビーム径内のある部分のみの光エネルギーが該記録、再生に寄与する。即ち、ビーム径のうち例えば中心近傍のみがフィルター層を通過して記録、再生に寄与する。他方、その他の部分はフィルター層によりマスクされ、記録、再生に全く関係しない。以下、本発明の構成、作用について説明する。

【0014】本発明の光情報記録媒体は、記録層に光を照射して情報の記録、再生を行なう光情報記録媒体において、光の入射方向側から少なくとも入射光によってその入射光自身の記録層側への透過率が可逆的に変化するフィルター層、次いで記録層の順で配置されてなることを特徴とする。これが本発明の最小限の層構成を示すものであり、例えば基板側より記録、再生を行なう場合には、基板上に、必要に応じて下引層を介して、フィルター層及び記録層が積層され、更に必要に応じて金属反射層、保護層が設けられる。

【0015】本発明においては、前記フィルター層が入

射光強度の分布に応じて透過率が可逆的に変化する層であるか、又は光強度があるしきい値以上になる部分のみの透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする。これらは本発明におけるフィルター層の作用を示し、前者の場合では、透過率が入射光強度分布により可逆的な変化を起こす。この場合、透過光分布は入射光強度分布に対してどのような分布をしてもかまわない。但し、透過光の分布が入射光の分布に比べて、そのコントラスト

(強度の強い部分と弱い部分の差)が上がる必要がある。一方、後者の場合は、しきい値をもつフィルターで、光強度がしきい値を越える部分の透過率が可逆的に上がるものであり、光強度がしきい値以下の部分は透過率が低く、フィルター層を殆ど通過しない。

【0016】また、本発明においては、前記フィルター層が入射光に対してある程度の吸収を有し、光強度が大きい部分のフィルター材料の温度がしきい値以上に上昇することでその部分の透過率が可逆的に上がる層であるか、又は少なくとも光吸収材料と光透過率が可逆的に変化する材料とから構成され、該光吸収材料の光強度が大きい部分の温度がしきい値以上に上昇することでその部分の光透過率が可逆的に変化する材料の透過率が可逆的に上がる層であることを特徴とする。これらは本発明におけるフィルター層の材料の特性及び作用を示す。前者の場合には、フィルター層材料として入射光に対して吸収を有するものを用い、光照射により吸収が起き該材料の温度が上昇する。吸収の大きさ、即ち光強度分布に対応して材料の温度が上昇し、あるしきい値以上に達した部分の透過率が可逆的に上がる。材料の温度がしきい値以下の部分は透過率が低く、フィルター層を殆ど通過しない。一方、後者の場合は、フィルター層材料として、

少なくとも入射光に対して吸収を有する光吸収材料と、温度により入射光に対する透過率が可逆的に変化する材料とから構成される。このフィルター層材料に光が照射されると、光吸収材料により光強度分布に対応した温度分布が形成され、この温度分布においてしきい値以上に温度が達した部分のみ透過率が可逆的に上がる。温度がしきい値以下の部分は透過率が低く、フィルター層を殆ど通過しない。

【0017】また、本発明においては、前記フィルター層が少なくとも光エネルギー又は熱エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物と色素とを含有する組成物からなることを特徴とする。これらはフィルター層の材料組成を示すもので、前者は光エネルギー(フォトンモード、ヒートモード)により可逆的に構造が変化する高分子化合物と色素とからなる組成物であり、後者は光照射による熱によって可逆的に構造が変化する高分子化合物と色素とから構成される。

【0018】更に、本発明においては、前記フィルター層が少なくとも外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物と色素と熱可塑性材料若しくは低融点

化合物とを含有する組成物からなるか、又は高分子化合物と色素と固定化2分子膜とを含有する組成物からなることを特徴とする。これらはフィルター層の材料組成を示すもので、前者は熱、光、電圧、電流等の外部エネルギーにより可逆的に構造が変化する高分子化合物と、色素と、これらに加え該高分子化合物同士、色素同士、あるいは高分子化合物と色素との間の相互作用力を可逆変化を起こすのに適した状態にするために添加される熱可塑性材料若しくは低融点化合物から構成される。この組成により外部エネルギーによる透過率可逆変化が効率良く生じる。一方、後者は同じく高分子化合物と色素と、これらに加え該高分子化合物同士、色素同士、あるいは高分子化合物と色素との間の相互作用力を可逆変化を起こすのに適した状態にするため、あるいは色素や高分子化合物の配列性の制御、新たな相互作用をもたらすために添加される固定化2分子膜とから構成される。この組成により外部エネルギーによる透過率可逆変化が効率良く生じる。

【0019】また、本発明においては、前記組成物において、入射光の強度分布に従い、温度がしきい値以上に上昇する部分の、又は光強度がしきい値以上になる部分の色素の分子集合状態、分子構造、分散状態若しくは結晶状態などの変化により吸収スペクトルのシフト若しくは低下が生じ、その部分の入射光の透過率が上昇するような色素が選択されていることを特徴とする。これらはフィルター層の可逆透過率変化の機構を示すものである。前者では入射光の強度分布に従いフィルター層が加熱され、温度がしきい値以上に達した部分のみの高分子化合物が構造変化を引き起こし、この構造変化に伴って色素の分子集合状態、分散状態若しくは結晶状態などが変化を起こすことによって、吸収スペクトルのシフト若しくは低下が生じ、即ち入射光のフィルター層透過率が上昇する。この機構で可逆変化が実現されるような色素を本発明の色素として利用する。一方、後者では入射光の強度分布に従い、しきい値以上の光強度を有する部分のみの高分子化合物の構造変化を引き起こし、この構造変化に伴って色素の分子集合状態、分散状態若しくは結晶状態などが変化を起こすことによって、吸収スペクトルのシフト若しくは低下が生じ、即ち入射光のフィルター層透過率が上昇する。この機構で可逆変化が実現されるような色素を本発明の色素として利用する。

【0020】更に、本発明においては、前記高分子化合物がポリ(アルキル置換チオフェン)であることを特徴とし、また前記固定化2分子膜が電荷を有する2分子膜と電荷を有する高分子化合物とがイオン交換し、高分子性のイオン対を形成させたポリイオンコンプレックス形成法を用いて作製されたものであることを特徴とする。前者はフィルター層の材料、特に外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物に関するもので、効率良く記録、消去するためにポリ(アルキル置換チオフ

エン)を用いる。後者はフィルター層の材料、特に透過率変化のコントラスト(初期と変化時の差)向上のために添加される固定化2分子膜に関するもので、フィルム状の形成した時も2分子膜の特性を生かすために、該固定化2分子膜が電荷を有する2分子膜と、電荷を有する高分子化合物とがイオン交換し、高分子性のイオン対を形成させたポリイオンコンプレックス形成法を用いて作製するものである。

【0021】また、本発明においては、前記熱可塑性材料及び低融点化合物が、前記高分子化合物よりも低融点を有する材料、又は主として該高分子化合物と色素とを含有する組成物が光、熱などの外部エネルギーにより吸収スペクトルが変化する温度以下に融点を有する材料、からなることを特徴とする。これはフィルター層の材料、特に高分子化合物同士、色素同士、あるいは高分子化合物と色素との相互作用を可逆変化を起こすのに適した状態にするために添加される熱可塑性材料又は低融点化合物に関するもので、特にその熱可塑性材料又は低融点化合物の融点にかかわり、具体的に外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物よりも低い温度に融点を有する、あるいは主として高分子化合物と色素とからなる組成物が外部エネルギーにより吸収スペクトルが変化する温度以下に融点を有する材料を用いる。

【0022】以下、本発明におけるフィルター層の材料について詳細に説明する。本発明の可逆変化は、基本的に高分子化合物と色素が何らかの相互作用、例えば高分子化合物の配位基と色素の配位結合、あるいはイオン間、双極子間の引力、斥力等の静電的相互作用、電荷移動的相互作用、あるいは立体障害的な構造的相互作用等により、色素の分子集合状態や分子構造が高分子化合物の構造的あるいは電気・電子的な変化に対応して可逆的に変化するものである。

【0023】この可逆変化は、高分子化合物と色素間の相互作用変化による色素分子の分子集合状態あるいは分子構造の変化によりスペクトルの変化をもたらすものであるが、一般的に高分子化合物と色素間の相互作用力をこの2成分のみで適当な力に調整することは困難な場合もある。従って、安定な可逆変化を生じさせるためには、両者の相互作用力を適当なものとすることや、両者の相互作用に加えて第3の物質間に新たな相互作用をもたせることが必要である。そのために第3の物質として固定化2分子膜や高分子化合物に比べて低融点を有する熱可塑性材料又は低融点化合物を用いる。この場合、熱

可塑性材料又は低融点化合物は色素や高分子化合物の移動を促進する作用がある。また、固定化2分子膜の場合は、単にバインダーとして働いたり、あるいは2分子膜の配列性に色素分子や高分子化合物が影響を受けたり、あるいはポリイオンコンプレックスの場合は、電氣的、電子的な影響を受けることなどの作用が考えられる。そのため、これらの熱可塑性材料又は低融点化合物の添加により、分光特性の変化を大幅に向上することができる。

10 【0024】本発明に用いることができる高分子化合物としては、例えば主鎖あるいは側鎖に、O、N、S、P、As、Se等の配位原子を含んだ配位基をもつ高分子化合物、あるいは外部エネルギーに対して分子鎖の形態が変化するような高分子化合物などが用いられる。外部エネルギーが例えば光である場合、上述の分子鎖形態の変化する高分子は光誘起分子鎖形態変化する光応答性高分子といえることができ、例えば以下のようなタイプのものが本発明に適する高分子化合物の1例として挙げることができる。

20 ① 高分子の主鎖又は側鎖に含まれている光感応基間の相互作用を光異性化により変化させる。

② 高分子主鎖に含まれている光感応基の構造を変化させる。

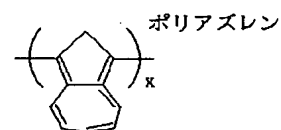
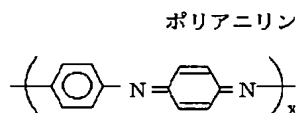
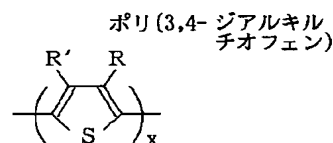
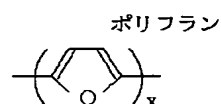
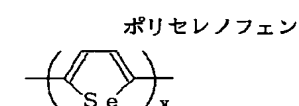
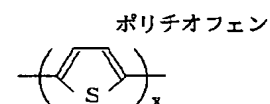
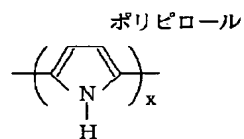
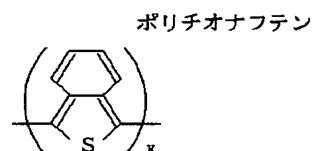
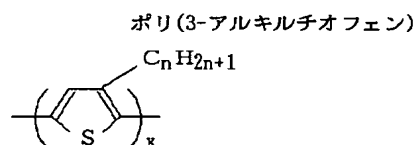
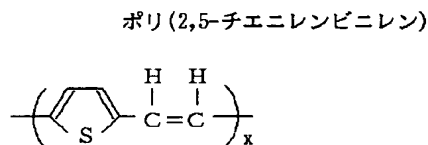
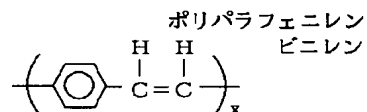
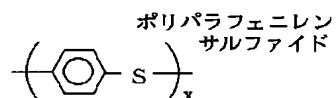
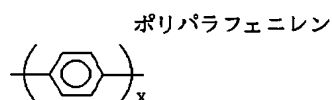
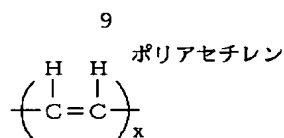
③ 光照射により高分子鎖に沿って電荷を可逆的に発生させ、それらの静電的反発を利用する。

更に、光照射による熱によって上記のような変化する高分子化合物であっても良い。

【0025】本発明はこのように高分子化合物として、色素と何らかの相互作用、例えば高分子化合物の配位基と色素の配位結合、あるいはイオン間、双極子間の引力、斥力等の静電的相互作用、電荷移動的相互作用、あるいは構造的な相互作用を示すものであれば特に制限はない。好ましい高分子化合物の例としては、側鎖に置換基を有する導電性高分子が挙げられる。導電性高分子として特に好ましいものは、側鎖にが外部エネルギーにより構造変化(例えばシス-トランス、トランス-ゴーシュなど)が起きるような基を有するもの、例えばポリ(3-アルキルチオフェン)がある。好ましい導電性高分子の具体例としては、次の表1に示すような基本骨格を有するものが挙げられる。(以下余白)

【0026】

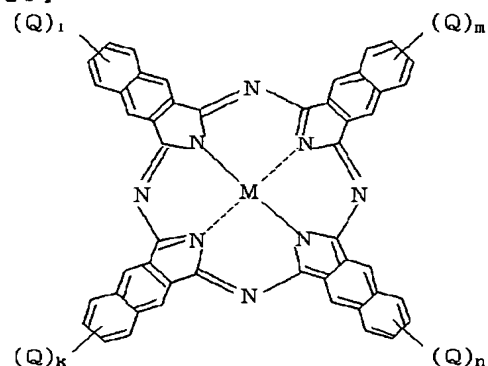
【表1】



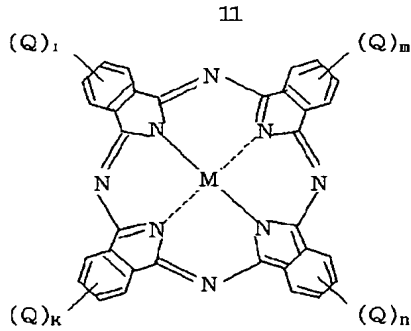
【0027】本発明に用いることのできる色素としては、高分子化合物との相互作用により色素の分子集合状態、あるいは分子構造が可逆的な変化を示すようなものであれば良く、例えばポリメチン色素、ボルフィリン系、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、シアニン系、スクアリリウム系、コロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノン系、アントラキノ(インダンスレン)系、キサントゲン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系色素などが挙げられる。

【0028】これらの色素の中でも、好ましいものとしては、下記一般式1及び化2で示されるナフトロシアニン系色素及びフタロシアニン系色素が挙げられる。

【化1】



【化2】



【0029】上記一般式1及び化2において、Qは置換基を示し、k、l、m、nは0又は1～4の整数を示し、Qが複数個存在するときは同一でも異なっても良い。Mは2個の水素原子、金属原子、金属酸化物、金属水酸化物あるいは置換基を有する金属を示す。Mとしての金属としては、置換基を有する金属が好ましく、置換基としてアルキルシロキシ基、トリアルキルシロキシ基、アルコキシシロキシ基、トリアルコキシシロキシ基、アリールシロキシ基、トリアリールシロキシ基、アリーロキシシロキシ基、トリアリーロキシシロキシ基、アルコキシル基、アリーロキシ基、トリチロキシ基、アシロキシ基等が2個結合したものが挙げられる。また、M中の金属としては、Zn、Cd、Hg、Cu、Ni、Co、Mg、V、Pd、Si、Ge、Sn、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Mo、Ru、Rh、Rd、In、Pt、Pbが挙げられる。Qとしては、アル

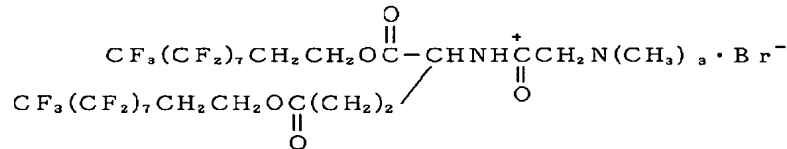
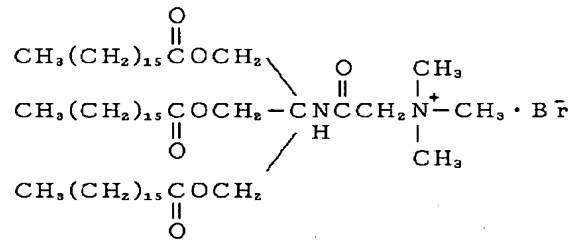
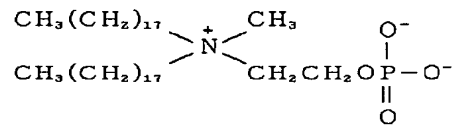
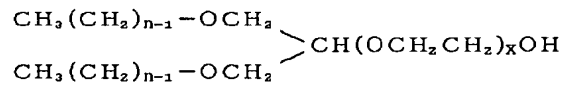
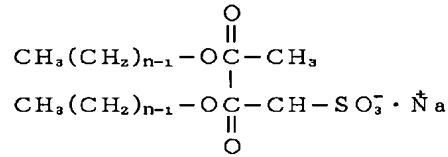
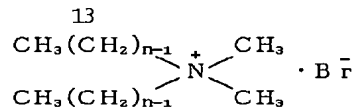
キル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、アリール基などが挙げられ、これらは置換基を有していても良い。上記の色素の中でも特に好ましいのは、大きな置換基を有する金属を持ち、しかも(Q)k～(Q)nが無置換あるいは非常に小さい置換基であるフタロシアニン及びナフタロシアニンである。

【0030】外部エネルギーにより可逆的に構造変化する高分子化合物に比べて低融点、又は主として高分子化合物と色素からなる組成物が光、熱などの外部エネルギーにより吸収スペクトルが変化する温度以下に融点を有する熱可塑性材料としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン等が、低融点化合物としては、例えばパラフィン、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクタム、ポリビニルステアレート、等が挙げられる。

【0031】2分子膜はリン脂質のような両親媒性化合物が水中で自己会合して形成する分子2重層の膜であり、一般にアルキル鎖を主成分とする疎水部分と極性の親水基を併せ持つ両親媒性化合物が2分子膜を形成する。2分子膜はミセルとは異なり（ミセルは規則的な集合構造をもたない球状の会合体）、2次元的な広がりをもった秩序構造を自発的に形成するものである。具体的な2分子膜としては、下記表2に示すものが挙げられる。

【0032】

【表2】



【0033】2分子膜は水に分散した状態で形成されるので、材料化に当っては何らかの方法で固定化する必要がある。本発明ではこの固定化にポリイオンコンプレックス形成による固定化方法を用いる。2分子膜は多くは電荷を有している。ジアルキルアンモニウム塩2分子膜の水溶液にポリスチレンスルホン酸のようなアニオン性高分子の水溶液を混合すると、2分子膜の親水基であるアンモニウム塩の対アニオンであった臭素イオンと高分子性のアニオンとがイオン交換し、高分子性のイオン対、即ちポリイオンコンプレックスが形成される。このポリイオンコンプレックスのフィルムは2分子膜を基本とする層状構造を有しており、2分子膜の性質をもっている。ポリイオンコンプレックスを形成するための高分子は、アニオン性、あるいはカチオン性の高分子であれば、特に制限はない。

【００３４】次に、本発明の光情報記録媒体の層構成、構成各層の必要特性及びその構成材料について述べる。

本発明の光情報記録媒体は、前記したように光の入射方向側から少なくとも入射光によってその入射光自身の記録層側への透過率が可逆的に変化するフィルター層、次いで記録層の順で配置されてなることを特徴とする。従って、基板側より記録、再生を行なう場合は、層構成は基板上に、必要に応じて下引層を介して、フィルター層と記録層がその順に積層され、更に必要に応じて記録層上に金属反射層と保護層がその順に積層される。

【0035】＜基板＞基板の必要特性としては、基板側より記録再生を行なう場合には使用レーザー光に対して透明でなければならないが、記録層側から記録再生を行なう場合は透明である必要はない。基板材料としては、例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属などを用いることができる。なお、基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内

ビット、更にアドレス信号などのプレフォーマットが形成されていてもよい。

【0036】<記録層>記録層はレーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせ、その変化により情報を記録できるものであればよい。例えばポリメチン色素、ナフトロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、コロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ系（インダンスレン）系、キサンテン系、トリフェニルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属錯体化合物などが挙げられ、上記の染料を単独で用いてもよいし、2種以上の組合せにしてもよい。また、上記染料中に金属、金属化合物例えば、I n、Te、Bi、Al、Be、TeO₂、SnO、As、Cdなどを分散混合あるいは積層の形態で用いることもできる。更に、上記染料中に高分子材料例えば、アイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴム、などの種々の材料若しくはシランカップリング剤などを分散混合して用いてもよいし、あるいは特性改良の目的で安定剤（例えば遷移金属錯体）、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑性剤などと一緒に用いることができる。記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶液塗布などの通常的手段によって行なうことができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶媒に溶解してスプレー、ローラーコーティング、ディッピング及びスピンコーティングなどの慣用コーティング法によって行なわれる。有機溶媒としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類あるいはベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類などを用いることができる。記録層の膜厚は100Å～10μm、好ましくは200Å～2000Åが適用である。

【0037】<下引き層>下引き層は、(a)接着性の向上、(b)水又はガスなどに対するバリアー、(c)記録層の保存安定性の向上、(d)反射率の向上、

(e)溶剤からの基板の保護、(f)案内溝、案内ビット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。(a)の目的に対しては高分子、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の高分子物質及びシランカップリング剤などを用いることができ、

(b)及び(c)の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えばSiO₂、MgF₂、SiO、TiO₂、ZnO、TiN、SiN、及びZn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Alなどの金属又は半金属などを用いることができる。また、(b)の目的に対しては、金属、例えばAl、Agなどや、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系染料などを用いることができ、(e)及び(f)の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。下引き層の膜厚は0.01～30μm、好ましくは0.05～10μmが適当である。

【0038】<金属反射層>金属反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属などが使用できる。具体的材料としては、Au、Ag、Cu、Al、Cr、Niなどが挙げられ、好ましくはAu、Alがよい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては50～3000Å、好ましくは100～1000Åである。

【0039】<保護層、基板表面ハードコート層>保護層又は基板表面ハードコート層は、(a)記録層を傷、埃、汚れなどから保護する、(b)記録層の保存安定性の向上、(c)反射率の向上などを目的として使用される。これらの目的に対しては、前記の下引き層に示した材料を用いることができる。また無機材料としてSiO、SiO₂なども用いることもでき、有機材料としてアクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルローズ、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロブレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジンなどの熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち保護層又は基板表面ハードコート層に最も好ましいものは、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板表面ハードコート層の膜厚は0.01～30μm、好ましくは0.05～10μmが適当である。本発明において、前記の下引き層及び保護層には、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑性剤などを含有させることができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0041】実施例1

ポリ(3-デシルチオフェン)、ビス(トリ-n-ヘキシルシロキシ)シリコンナフトロシアニン、ポリエチレングリコール(分子量6000)をクロロホルムに対して6:3.5:0.5重量%の比で混合溶液を調製した。この溶液を石英基板上にスピンコート法により薄膜を形成させた。この薄膜を加熱冷却したところ、図1の

破線に示すような透過率の変化が確認できた。この透過率の変化は約140℃近辺で見られた。更に、図2の破線に示すように加熱、放置冷却を繰り返したところ、加熱によってこの薄膜の透過率が可逆的に変化することがわかった。また、この効果は加熱、放置冷却に変えて830nmの半導体レーザーのON、OFFによっても観測された。

【0042】従って、この結果から上記組成の薄膜が光記録、再生に用いられる光源波長のしきい値以下の光強度では吸収し、しきい値以上の光強度では透過する特性を有するので、この特性を利用すれば図3に示すような光強度分布を有するレーザー光を本発明の透過率が可逆的に変化する層に照射した場合、光強度がしきい値よりも弱い周辺部では光吸収されて透過できないため、実効的なスポットを小さくすることが可能である。なお、図3において、1は基板、2はフィルター層（透過率が可逆的に変化する層）、3は記録層、4は反射層、5は保護層、6はレーザービーム、7は本発明によるフィルター層2を通過後のビームスポット及び8は従来のビームスポットをそれぞれ示す。この透過率の可逆的な変化は、図4

【0043】実施例2

実施例1における組成に変えて、ポリ（3-ドデシルチオフェン）、ビス（トリ-*n*-ヘキシルシロキシ）シリコンナフタロシアニン及び2分子膜を形成する臭化ジオクタデシルジメチルアンモニウムとポリ（4-スチレンスルホン酸ナトリウム）によりポリイオンコンプレックスを形成させた固定化2分子膜を、クロロホルムに対して6：2：2の重量%の比で混合溶液を調製し、実施例1と同じ実験を行なったところ、この薄膜の加熱、冷却に対して図1の実線に示すような透過率の変化が確認できた。この透過率の変化は前記組成とほぼ同じ約140℃近辺で見られた。更に、図2の実線に示すように加熱、放置冷却を繰り返したところ、加熱によってこの薄膜の透過率が可逆的に変化することがわかった。また、この効果は加熱、放置冷却に変えて830nmの半導体レーザーのON、OFFによっても観測された。

【0044】従って、この結果から上記組成の薄膜が光記録、再生に用いられる光源波長のしきい値以下の光強度では吸収し、しきい値以上の光強度では透過する特性を有するので、この特性を利用すれば図3に示すような光強度分布を有するレーザー光を本発明の透過率が可逆的に変化する層に照射した場合、光強度がしきい値よりも弱い周辺部では光吸収されて透過できないため、実効的

なスポット径を小さくすることが可能である。この透過率の可逆的な変化は、図4に示すように加熱又は光エネルギー等の外部エネルギー照射により色素の分散状態、分子構造、電気・電子の状態、結晶状態等が変化して、吸収スペクトルのシフトが生じるために起きていることがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体は、ある一定の強度の光が照射された場合に透過率が上がるフィルター層（即ち透過率可逆変化層）が設けてあるため、本記録媒体によると、記録、再生用ビームのスポット中心付近の強い光のみが透過され、周辺の弱い光はマスクすることができる。従って、実効的なビームスポット径が縮小化されるため、高密度の記録、再生が容易に実現される。

【0046】また、本発明の材料系において、その透過率の可逆変化はヒートモードでもフォトンモードでも動作させることが可能であり、材料の選択範囲が非常に広い。更に、高分子化合物の吸収スペクトルが記録層の耐光性を高めるためのフィルターの効果を合わせもつことから、本発明によると、高信頼性、高耐光性の光情報記録媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び2で得られた薄膜（フィルター層）を加熱、冷却した際の薄膜の透過率の変化を示すグラフである（実施例1・・・破線、実施例2・・・実線）。

【図2】実施例1及び2で得られた薄膜に加熱、放置冷却を繰り返した際の薄膜の透過率の変化を示すグラフである（実施例1・・・破線、実施例2・・・実線）。

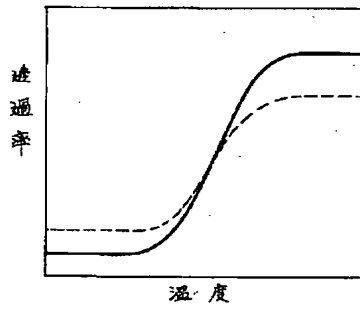
【図3】本発明の光情報記録媒体に光強度分布を有するレーザー光を照射した場合のビームスポット形成状態を示す説明図である。

【図4】実施例1で得られた薄膜のレーザー光未照射の場合とレーザー光照射後の場合の吸収スペクトルを示す（未照射・・・実線、照射後・・・破線）。

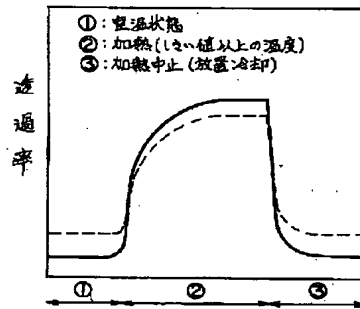
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 フィルター層（透過率が可逆的に変化する層）
- 3 記録層
- 4 反射層
- 5 保護層
- 6 レーザービーム
- 7 本発明によるフィルター層を通過後のビームスポット
- 8 従来のビームスポット

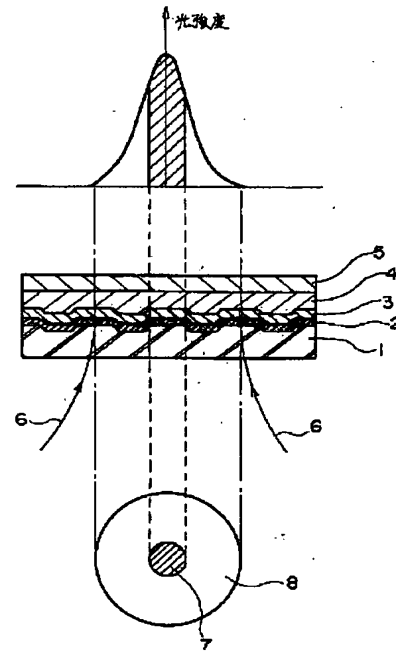
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

